

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 octobre 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/74714 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : (74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 40,
C01F 17/00, C09C 1/00, C08K 3/30, C09D 7/12 rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale : (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
PCT/FR01/00951 BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 29 mars 2001 (29.03.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 00/04062 30 mars 2000 (30.03.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHODIA TERRES RARES [FR/FR]; Z.I. - 26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : FAJARDIE, Franck [FR/FR]; 1, Résidence, Les Hauts de Villebon, F-91140 Villebon-sur-Yvette (FR).

(84) États désignés (régional) : brevet ARIGO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: RARE EARTH SULPHIDE COMPOSITION WITH IMPROVED CHEMICAL STABILITY, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF AS PIGMENT

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'UN SULFURE DE TERRE RARE A STABILITE CHIMIQUE AMELIOREE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME PIGMENT

WO 01/74714 A1

(57) Abstract: The invention concerns a composition based on a rare earth sulphide with improved chemical stability, its preparation method and its use as colouring pigment. The inventive composition is characterised in that it contains a rare earth sulphide support and a layer based on at least said rare earth sulphide salt, a hydroxide, an oxide of said rare earth or an oxy and/or hydroxy derivative thereof, the salt, the hydroxide, the oxide and the derivative being insoluble in water and/or in alcohols. Said composition is obtained by acid attack of said support surface optionally followed by neutralisation.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition à base d'un sulfure de terre rare à stabilité chimique améliorée, son procédé de préparation et son utilisation comme pigment colorant. La composition de l'invention est caractérisée en ce qu'elle contient un support à base d'un sulfure de terre rare et une couche à base d'au moins un sel de la terre rare du sulfure précité, d'un hydroxyde, d'un oxyde de cette terre rare ou d'un dérivé oxy et/ou hydroxy de ceux-ci, le sel, l'hydroxyde, l'oxyde et le dérivé étant insolubles dans l'eau et/ou dans les alcools. Cette composition est obtenue par une attaque acide de la surface du support précité éventuellement suivie d'une neutralisation.

COMPOSITION A BASE D'UN SULFURE DE TERRE RARE A STABILITE
CHIMIQUE AMELIOREE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON
UTILISATION COMME PIGMENT

5

RHODIA TERRES RARES

La présente invention concerne une composition à base d'un sulfure de terre rare à stabilité chimique améliorée, son procédé de préparation et son utilisation comme pigment.

10 Les pigments minéraux de coloration sont déjà largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et des céramiques. Parmi ces pigments, on trouve un certain nombre de compositions contenant du soufre. Notamment, des produits à base de sulfures de terres rares ont déjà été proposés par la Demandante comme substituts à des pigments comprenant
15 des métaux à toxicité réputée très élevée comme, notamment, le cadmium, le plomb, le chrome et le cobalt dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement réglementé. Des compositions à base de sesquisulfures de terre rare et d'éléments alcalins ont ainsi été décrites dans EP-A-545746. Ces compositions se sont avérées être des substituts particulièrement intéressants. Toutefois, les pigments à base de soufre présentent d'une
20 manière générale l'inconvénient de dégager de l'H₂S dans certaines applications, par exemple lors de leur incorporation dans des milieux comme les polymères ou des précurseurs de ces polymères et, dans le cas de l'incorporation dans des polymères, lorsque celle-ci se fait à une température relativement élevée, par exemple d'au moins 200°C. Il existe donc un besoin en pigments à base de soufre dont la stabilité chimique
25 soit améliorée en ce qui concerne le dégagement d'H₂S.

Des pigments à base de sulfures de terre rare et comprenant un composé du zinc ont été mis au point par la Demandante et décrits dans la demande de brevet WO 97/20002. Ces pigments ont la propriété de ne dégager que des quantités très faibles d'H₂S mais il est nécessaire d'améliorer encore cette propriété et c'est donc l'objet de la
30 présente invention.

Dans ce but, la composition selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle contient :

- un support à base d'un sulfure de terre rare;
- une couche à base d'au moins un sel de la terre rare du sulfure précité, d'un hydroxyde, d'un oxyde de cette terre rare ou d'un dérivé oxy et/ou hydroxy de ceux-ci, le sel, l'hydroxyde, l'oxyde et le dérivé étant insolubles dans l'eau et/ou dans les alcools.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une composition du type ci-dessus qui est caractérisé en ce qu'on effectue une attaque avec un acide de la

surface du support précité et en ce qu'on fait éventuellement suivre cette attaque d'une neutralisation.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers 5 exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Pour la suite de la description, on entend par terre rare les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

La composition selon l'invention comporte tout d'abord un support, formant noyau, 10 à base d'un sulfure de terre rare.

Le support peut être à base d'un sulfure de terre rare du type Ln_2S_3 , Ln étant la terre rare, comme décrit dans EP-A-203838.

Ce support peut être aussi un sulfure de terre rare et d'alcalin. Il peut s'agir plus précisément d'un sulfure de formule ALnS_2 dans laquelle A représente au moins un 15 alcalin et Ln au moins une terre rare. On peut citer plus particulièrement ceux de formules suivantes : KLaS_2 , NaCeS_2 .

Selon une variante préférée, le sulfure contient au moins un élément alcalin et/ou alcalino-terreux dont une partie au moins est incluse dans le réseau cristallin dudit sulfure. Ce sulfure peut être plus particulièrement un sesquisulfure. On pourra se référer 20 à la demande de brevet européen EP-A-545746 dont l'enseignement est incorporé ici. On peut rappeler pour cette variante que l'élément alcalin peut être choisi notamment parmi le lithium, le sodium ou le potassium. Bien entendu, le sulfure ou sesquisulfure peut comprendre plusieurs éléments alcalins ou alcalino-terreux.

L'élément alcalin ou alcalino-terreux est inclus au moins en partie dans le réseau 25 cristallin du sulfure ou sesquisulfure. Selon un mode de réalisation particulier, l'élément alcalin ou alcalino-terreux est inclus essentiellement ou totalement dans le réseau cristallin.

Le sesquisulfure peut posséder notamment une structure cristallographique cubique de type Th_3P_4 , qui présente des lacunes au niveau du réseau des cations; 30 cette structure lacunaire peut être symbolisée en donnant aux sesquisulfures la formule $\text{M}_{10,66} \text{I}_{1,33} \text{S}_{16}$ (voir notamment à ce sujet, W.H. ZACHARIASEN, "Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. The Ce_2S_3 - Ce_3S_4 Type of Structure", Acta Cryst. , (1949), 2, 57).

Les éléments alcalins ou alcalino-terreux peuvent être introduits dans ces lacunes 35 cationiques, jusqu'à saturation ou non de ces dernières. La présence de cet élément au sein du sulfure ou sesquisulfure peut être mise en évidence par simple analyse chimique. Par ailleurs, les analyses en diffraction X montrent qu'il y a conservation de la phase cristalline en Th_3P_4 du sesquisulfure, avec dans certains cas, une modification

plus ou moins importante des paramètres de maille, fonction à la fois de la nature et de la quantité de l'élément alcalin ou alcalino-terreux introduit.

Généralement, la quantité d'élément alcalin ou alcalino-terreux est d'au plus 50% de la quantité molaire en terre rare du sulfure ou du sesquisulfure.

5 Selon une autre caractéristique préférée, la quantité molaire en alcalin ou alcalino-terreux est au moins égale à 0,1%, et avantageusement comprise entre 5% et 50% et plus particulièrement 5 et 20%, de la quantité molaire en terre rare.

Dans cette variante comprenant un sesquisulfure, la terre rare peut être plus particulièrement le cérium ou le lanthane. Encore plus particulièrement, le sesquisulfure 10 de terre rare est un sesquisulfure Ce_2S_3 γ cubique.

On pourra encore citer comme sulfures de terre rare utilisables comme support dans le cadre de la présente invention, ceux décrits dans la demande de brevet européen EP-A-680930 dont l'enseignement est incorporé ici. Ces sulfures de terre rare comprennent au moins un élément alcalin et ils sont constitués de grains monocristallins 15 entiers de taille moyenne d'au plus 1,5 μ m. Ils sont obtenu par un procédé dans lequel on met en présence au moins un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec au moins un composé d'un élément alcalin et on les chauffe en présence d'au moins un gaz choisi parmi le sulfure d'hydrogène ou le sulfure de carbone. Ces produits présentent par ailleurs une taille moyenne (granulométrie CILAS) généralement 20 inférieure à 2 μ m, plus particulièrement comprise entre 0,7 et 1,5 μ m. Après une désagglomération dans des conditions douces, la taille moyenne peut être d'au plus 1,5 μ m et avantageusement comprise entre 0,3 et 0,8 μ m.

Le support à base de sulfure de terre rare peut aussi être constitué d'un substrat sur lequel est déposé le sulfure de terre rare. Ce substrat peut être un substrat du type 25 mica, kaolin, silice, oxyde de titane, alumine, graphite, oxyde de fer par exemple.

Selon la caractéristique principale de l'invention, la composition comprend, outre le support, une couche à base d'au moins un sel de la terre rare du sulfure précité, d'un hydroxyde, d'un oxyde de cette terre rare ou d'un dérivé oxy et/ou hydroxy de ceux-ci. Le sel est, bien entendu, différent du sulfure de terre rare du support.

30 Par sel, on entend un composé du type Ln_xA_y , où Ln représente l'élément terre rare et A un anion, x et y étant des nombres entiers dont la valeur dépend de la valence et de la nature de Ln et A .

35 L'anion peut être plus particulièrement un anion sulfate ($A = SO_4^{2-}$) ou un anion orthophosphate ($A = PO_4^{3-}$). D'autres anions peuvent aussi être envisagés comme les anions acéate, chlorure ou fluorure.

La couche peut être à base d'un hydroxyde ou d'un oxyde de la terre rare, c'est à dire un composé de formule $Ln_x(OH)_y$, ou Ln_xO_y , respectivement, x et y étant définis tels qu précédemment.

Par dérivés oxy et hydroxy on entend les composés qui suivent :

- les oxysels de formule $Ln_xO_zA_y$, x, y et z étant des nombres entiers dont la valeur dépend de la valence et de la nature de Ln et A ;
- les hydroxysels de formule $Ln_x(OH)_zA_y$, x, y et z étant définis tels que précédemment;
- les oxyhydroxysels de formule $Ln_x(OH)_zO_wA_y$, x, y, w et z étant définis tels que précédemment;
- les oxyhydroxydes de formule $Ln_xO_y(OH)_z$, x, y et z étant des nombres entiers dont la valeur dépend de la valence et de la nature de Ln ;

10 La couche peut être à base d'un de ces composés ou d'un mélange de ceux-ci dans des proportions relatives variables.

Une condition nécessaire est que le sel de la terre rare, l'hydroxyde, l'oxyde et le dérivé soient insolubles dans l'eau et/ou dans les alcools. Par insoluble, on entend une solubilité inférieure à 10^{-5} mole/l dans le solvant ou le milieu concerné.

15 Cette couche à base du sel, de l'hydroxyde, de l'oxyde ou du dérivé est déposée sur le support et enrobe au moins partiellement celui-ci. Cette couche enrobant le support peut ne pas être parfaitement continue ou homogène. Toutefois, de préférence, cette couche est uniforme et continue.

Par ailleurs et de préférence aussi, cette couche est d'épaisseur contrôlée. Plus 20 précisément, l'épaisseur maximale est celle au delà de laquelle le sulfure de terre rare ainsi enrobé perdrat ses propriétés pigmentaires; généralement cette épaisseur est d'au plus 200nm. Elle peut être plus particulièrement d'au plus 100nm et de préférence d'au plus 20nm. Par ailleurs et habituellement, cette couche est d'au moins quelques nanomètres par exemple d'au moins 3nm.

25 La disposition continue, homogène et d'épaisseur contrôlée de la couche de sel, d'hydroxyde, d'oxyde ou du dérivé est obtenue notamment lorsque cette couche provient d'une attaque acide du sulfure de terre rare. En outre, dans ce cas, la liaison entre la couche et le support est particulièrement intime.

D'autres variantes de l'invention vont maintenant être décris.

30 Selon une première variante, la composition comprend en outre une couche à base d'au moins un oxyde transparent, déposée sur le support. On pourra se référer aussi en ce qui concerne un produit de ce type comprenant une telle couche, à la demande de brevet EP-A-620254 au nom de la Demanderesse dont l'enseignement est incorporé ici.

35 Là encore, cette couche périphérique enrobant le support peut ne pas être parfaitement continue ou homogène. Toutefois, de préférence, les compositions selon cette variante comprennent une couche de revêtement uniforme et d'épaisseur

contrôlée d'oxyde transparent, et ceci de manière à ne pas altérer la couleur originelle du support avant enrobage.

Par oxyde transparent, on entend ici un oxyde qui, une fois déposé sur le support sous la forme d'une pellicule plus ou moins fine, n'absorbe que peu ou pas du tout les 5 rayons lumineux dans le domaine du visible, et ceci de manière à ne pas ou peu masquer la couleur intrinsèque d'origine dudit support. En outre, il convient de noter que le terme oxyde, qui est utilisé par commodité dans l'ensemble de la présente description, doit être entendu comme couvrant également des oxydes du type hydraté.

Ces oxydes, ou oxydes hydratés, peuvent être amorphes et/ou cristallisés.

10 A titre d'exemple de tels oxydes, on peut plus particulièrement citer l'oxyde de silicium (silice), l'oxyde d'aluminium (alumine), l'oxyde de zirconium (zircone), l'oxyde de titane, le silicate de zirconium $ZrSiO_4$ (zircon) et les oxydes de terres rares. Selon une variante préférée, la couche enrobante est à base de silice ou d'un mélange de silice et d'alumine.

15 Selon une seconde variante, la composition comprend en outre une couche à base d'au moins un composé du zinc déposée sur le support. Ce composé du zinc peut avoir été obtenu par réaction d'un précurseur du zinc avec de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium. Le précurseur du zinc peut être un oxyde ou un hydroxyde de zinc que l'on utilise en suspension. Ce précurseur peut être aussi un sel de zinc, de préférence 20 un sel soluble. Ce peut être un sel d'acide inorganique comme un chlorure, ou encore un sel d'acide organique comme un acétate. La forme sous laquelle se présente ce composé du zinc ainsi obtenu n'est pas connue précisément, mais on peut penser que le zinc est présent sous la forme d'un complexe zinc-ammoniaque de formule $Zn(NH_3)_x(A)_y$ dans laquelle A représente un anion comme OH^- , Cl^- , l'anion acétate ou 25 encore un mélange d'anions, x étant au plus égal à 4 et y au plus égal à 2.

L'invention comprend en outre une troisième variante selon laquelle la composition comprend en outre du fluor.

Pour une telle composition, on pourra aussi se référer en ce qui concerne plus particulièrement la disposition des atomes de fluor à la demande de brevet EP-A-30 628608 au nom de la Demandante dont l'enseignement est incorporé ici.

Les compositions fluorées peuvent présenter au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les atomes de fluor sont distribués selon un gradient de concentration décroissant de la surface au cœur desdites compositions.
35 - les atomes de fluor sont majoritairement répartis à la périphérie externe des compositions. On entend ici par périphérie externe une épaisseur de matière mesurée à partir de la surface de la particule, de l'ordre de quelques centaines d'Angströms. On

entend en outre par majoritairement que plus de 50% des atomes de fluor présents dans la composition se trouvent dans ladite périphérie externe.

- le pourcentage en poids des atomes de fluor présents dans les compositions n'excède pas 10%, et de préférence 5%.

5 - les atomes de fluor sont présents sous la forme de composés fluorés ou sulfofluorés, en particulier sous la forme de fluorures de terres rares ou de sulfofluorures (thiofluorures) de terres rares.

L'invention couvre bien entendu les cas combinant deux ou trois des variantes qui viennent d'être décrites.

10 Dans le cas de ces variantes, la couche interne, c'est à dire la plus proche du support est généralement celle à base du sel, de l'hydroxyde, de l'oxyde de terre rare ou du dérivé ou encore la couche d'atome de fluor. Les autres couches peuvent être disposées dans un ordre quelconque. Il est aussi possible que le composé du zinc, les atomes de fluor et/ou l'oxyde transparent soient présents dans une même couche, en 15 mélange, ou encore que ces trois éléments forment même avec le sel, l'hydroxyde, l'oxyde de la terre rare ou le dérivé précité une seule couche unique.

Un procédé de préparation de la composition de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé comprend une attaque avec un acide de la surface du support.

20 L'acide peut être choisi parmi ceux susceptibles d'apporter l'anion A pour former le sel, l'hydroxy sel ou l'oxyhydroxy sel décrits plus haut. Mais il est aussi possible de travailler avec un autre type d'acide et en présence d'un sel susceptible d'apporter l'anion A, par exemple du sulfate d'ammonium qui apportera ainsi l'anion sulfate ou encore du fluorure ou du chlorure d'ammonium.

25 Il est aussi possible de faire suivre l'attaque acide d'une neutralisation. Cette neutralisation est effectuée en traitant le support avec une base. On peut utiliser notamment comme base les produits du type hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux ou l'ammoniaque. Cette neutralisation permet d'obtenir les compositions dans lesquelles la couche comporte au moins un hydroxyde de la terre rare ou un dérivé du type décrit 30 plus haut. Dans le cas de cette préparation comprenant une neutralisation, il est possible de partir d'acides dont les sels de la terre rare peuvent être solubles dans l'eau et les alcools. On peut mentionner l'acide nitrique comme exemple de tels acides.

L'attaque acide se fait généralement par mise en suspension du support dans un milieu de réaction liquide puis introduction de l'acide dans ce milieu.

35 Selon un mode de réalisation particulier, on effectue l'attaque avec l'acide et, éventuellement, la neutralisation, dans un milieu alcoolique. Ce milieu alcoolique peut être constitué par un alcool choisi parmi les alcools aliphatiques tel que par exemple le butanol ou l'éthanol.

On effectue l'attaque acide avec une quantité d'acide qui dépend de l'épaisseur de la couche de sel, d'hydroxyde, d'oxyde ou de dérivé que l'on désire former et aussi de la granulométrie du support.

5 L'attaque acide peut être suivie d'un mûrissement. Pendant ce mûrissement le milieu réactionnel est maintenu à température constante qui peut être comprise par exemple entre la température ambiante et 200°C, de préférence entre 20 et 100°C. La durée du mûrissement est généralement d'au plus 10 heures.

10 Le produit ainsi traité peut être séparé du milieu réactionnel puis séché. Le séchage ou le mûrissement à température élevée permet d'obtenir une couche à base d'oxyde de terre rare.

15 Dans le cas où l'attaque acide conduit à un sel, hydroxyde, oxyde ou dérivé d'une terre rare à un état d'oxydation donné, par exemple un hydroxyde de céryum III et où il existe un sel, hydroxyde, oxyde ou dérivé de cette même terre rare à un état d'oxydation supérieur, par exemple un hydroxyde de céryum IV, et plus insoluble dans l'eau que l'espèce correspondante à l'état d'oxydation inférieur de la terre rare, il est possible de réaliser l'attaque acide en présence d'un oxydant comme l'eau oxygénée par exemple. On obtient ainsi un produit dont la couche comprend le sel, l'hydroxyde, l'oxyde ou le dérivé de la terre rare à l'état d'oxydation supérieur et ce produit présente une stabilité améliorée en ce qui concerne le dégagement d'H₂S.

20 Dans le cas de la préparation d'une composition qui comprend en outre une couche à base d'au moins un oxyde transparent, on effectue d'abord l'attaque acide puis on met en contact le support et un précurseur de l'oxyde transparent et on précipite l'oxyde transparent sur ledit support.

25 On pourra se reporter à l'enseignement de la demande de brevet EP-A-620254 pour la préparation d'une composition de ce type. Le principe de préparation consiste donc essentiellement à précipiter l'oxyde sur le support. Des exemples de procédés vont être donnés ci-dessous pour les différents types d'oxydes, procédés dans lesquels le précurseur de l'oxyde peut être un alcoolate.

30 Dans le cas de la silice on peut mentionner la préparation de la silice par hydrolyse d'un alkyl-silicate, en formant un milieu réactionnel par mélange d'eau, d'alcool, du support qui est alors mis en suspension, et éventuellement d'une base, d'un fluorure alcalin ou d'un fluorure d'ammonium qui peut jouer le rôle de catalyseur de la condensation du silicate. On introduit ensuite l'alkyl-silicate. On peut encore effectuer une préparation par réaction du support, d'un silicate, du type silicate alcalin, et d'un 35 acide.

Dans le cas d'une couche à base d'alumine, on peut faire réagir le support, un aluminate et un acide, ce par quoi on précipite de l'alumine. Cette précipitation peut

aussi être obtenue en mettant *n* présence et en faisant réagir le support, un sel d'aluminium et une base.

Enfin, on peut former l'alumine par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium.

Pour ce qui est de l'oxyde de titane, on peut le précipiter en introduisant dans une 5 suspension hydroalcoolique du support un sel de titane d'une part tel que $TiCl_4$, $TiOCl_2$ ou $TiOSO_4$, et une base d'autre part. On peut aussi opérer par exemple par hydrolyse d'un titanate d'alkyle ou précipitation d'un sol de titane.

Enfin, dans le cas d'une couche à base d'oxyde de zirconium, il est possible de procéder par cohydrolyse ou coprécipitation d'une suspension du support de cérium en 10 présence d'un composé organométallique du zirconium, par exemple un alcoxyde de zirconium comme l'isopropoxyde de zirconium.

Pour la préparation d'une composition qui comprend une couche à base d'au moins un composé du zinc, on effectue d'abord l'attaque acide puis on met en contact 15 l'édit support, un précurseur du zinc, de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium et on dépose le composé de zinc sur le support.

Le précurseur du zinc peut être un oxyde ou un hydroxyde de zinc que l'on utilise en suspension. Ce précurseur peut être aussi un sel de zinc, de préférence un sel soluble. Ce peut être un sel d'acide inorganique comme un chlorure, ou encore un sel d'acide organique comme un acétate.

20 Il est aussi possible d'utiliser à la fois de l'ammoniaque et un sel d'ammonium.

Selon une caractéristique intéressante, la mise en contact entre le support, le précurseur du zinc, l'ammoniaque et/ou le sel d'ammonium se fait en présence d'un alcool. L'alcool utilisé peut être du même type que celui mentionné dans le cas de l'attaque acide, c'est à dire qu'il est généralement choisi parmi les alcools aliphatiques 25 tel que par exemple le butanol ou l'éthanol. L'alcool peut, en particulier, être apporté avec le précurseur du zinc sous forme d'une solution alcoolique de zinc.

Selon une autre variante intéressante de l'invention, on met en contact le support, le précurseur du zinc, l'ammoniaque et/ou le sel d'ammonium en présence d'un dispersant. Ce dispersant a pour but d'éviter l'agglomération des particules formant 30 support lors de leur mise en suspension. Il permet aussi de travailler dans des milieux plus concentrés. Il favorise la formation d'une couche homogène sur l'ensemble des particules.

35 Ce dispersant peut être choisi dans le groupe des dispersants par effet stérique et notamment des polymères hydrosolubles ou organosolubles non ioniques. On peut citer comme dispersant la cellulose et ses dérivés, les polyacrylamides, les oxydes de polyéthylène, les polyéthylène glycols, les polyoxypropylène glycols polyoxyéthylénés, les polyacrylates, les alkyl phénols polyoxyéthylénés, les alcools à longues chaînes

polyoxyéthylénés, les polyvinylalcools, les alkanolamides, les dispersants du type polyvinylpyrrolidone, tels composés à base de gomme xanthane.

Le traitement de fluoruration pour l'obtention de compositions qui contiennent du fluor peut être opéré selon toute technique connue en soi. On pourra se reporter en 5 particulier à l'enseignement de la demande de brevet mentionnée plus haut EP-A-628608. Ce traitement pourra être fait sur le support avant le dépôt du sel, de l'hydroxyde, de l'oxyde ou du dérivé ou sur la composition.

En particulier, l'agent de fluoruration peut être liquide, solide ou gazeux. De 10 préférence, on opère sous des conditions de traitement où l'agent de fluoruration est liquide ou gazeux.

À titre d'exemples d'agents fluorants convenant pour la mise en œuvre du traitement selon l'invention, on peut plus particulièrement citer le fluor F_2 , les fluorures d'alcalins, le fluorure d'ammonium, les fluorures de gaz rares, le fluorure d'azote NF_3 , le fluorure de bore BF_3 , le tétrafluorométhane, l'acide fluorhydrique HF.

15 Dans le cas d'un traitement sous atmosphère fluorante, l'agent fluorant peut être utilisé pur ou en dilution dans un gaz neutre, par exemple de l'azote.

Les conditions de réaction sont choisies de préférence de manière telle que ledit traitement n'indue une fluoruration qu'en surface (conditions douces). D'une manière pratique, on peut suivre et contrôler expérimentalement le degré d'avancement de la 20 réaction de fluoruration, par exemple en mesurant l'évolution de la prise de masse des matériaux (prise de masse induite par l'introduction progressive du fluor).

Les procédés qui viennent d'être décrits peuvent être mis en œuvre l'un à la suite de l'autre. On entend par là que l'on effectue d'abord l'attaque acide, éventuellement suivie de la neutralisation. Ensuite, on réalise éventuellement la fluoruration puis le dépôt 25 sur le support de l'oxyde transparent puis celui du composé du zinc dans cet ordre ou dans l'ordre inverse. La fluoruration pourrait aussi être réalisée après le dépôt du zinc et/ou de l'oxyde transparent.

Selon une variante du procédé, le dépôt de l'oxyde transparent et du composé du 30 zinc peuvent être réalisés simultanément en mettant en contact le support, le précurseur de l'oxyde transparent, le précurseur du zinc et l'ammoniaque et/ou le sel d'ammonium.

La présente invention concerne aussi l'utilisation comme pigments colorants des compositions décrites plus haut ou obtenues par les procédés de préparation ci-dessus.

Les compositions ou produits de l'invention possèdent en effet un pouvoir de coloration et un pouvoir couvrant et, de ce fait, conviennent à la coloration de nombreux 35 matériaux, tels que plastiques, peintures et autres. Ils sont tout particulièrement adaptés aux formulations plastiques à caractère acide, qui peuvent donner lieu à une hydrolyse partielle du sulfure de terre rare et/ou dans lesquelles ils sont mis en œuvre à une température relativement élevée.

Ainsi, et plus précisément, ils peuvent être utilisés dans la coloration de polymères pour matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables, ces polymères étant susceptibles de contenir des traces d'eau.

5 Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinyle, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate de méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, le polybutylène téréphthalate (PBT), les dérivés cellulosiques tels 10 que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrate de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides dont le polyamide 6-6.

15 Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles les compositions selon l'invention conviennent également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

20 On peut également mettre en œuvre les compositions de l'invention dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides.

25 Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en œuvre les compositions de l'invention directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, les mettre en œuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de les introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine.

30 Ainsi, les produits selon l'invention peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 20 à 70% dans le cas d'un concentré.

35 Les produits de l'invention peuvent également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthyle ou éthyle) et méthacrylique éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinyle, le formalpolyvinyle, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent

modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthannes; les résines époxy; les résines silicones.

Généralement, les produits sont mis en œuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

5 Enfin, les produits selon l'invention sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres d'imprimerie, dans le domaine de la cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, les teintures, dans les cuirs pour le finissage de ceux-ci et les 10 revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail, les céramiques et les glaçures.

Les produits de l'invention peuvent aussi être utilisés dans la coloration des matériaux à base de ou obtenu à partir d'au moins un liant minéral.

15 Ce liant minéral peut être choisi parmi les liants hydrauliques, les liants aériens, le plâtre et les liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté.

Par liants hydrauliques, on entend les substances ayant la propriété de faire prise et de durcir après addition d'eau en formant des hydrates insolubles dans l'eau. Les produits de l'invention s'appliquent tout particulièrement à la coloration des ciments et bien entendu des bétons fabriqués à partir de ces ciments par addition à ceux-ci d'eau, 20 de sable et/ou de graviers.

Dans le cadre de la présente invention, le ciment peut, par exemple, être du type alumineux. On entend par là tout ciment contenant une proportion élevée soit d'alumine en tant que telle soit d'aluminate soit des deux. On peut citer à titre d'exemple les ciments à base d'aluminate de calcium, notamment ceux du type SECAR.

25 Le ciment peut aussi être du type silicate et plus particulièrement à base de silicate de calcium. On peut donner à titre d'exemple les ciments PORTLAND et, dans ce type de ciments, les Portland à prise rapide ou très rapide, les ciments blancs, ceux résistant aux sulfates ainsi que ceux comprenant des laitiers de hauts-fourneaux et/ou des cendres volantes et/ou du métakaolin.

30 On peut aussi mentionner les ciments à base d'hémihydrate, de sulfate de calcium ainsi que les ciments magnésiens dits ciments de Sorel.

Les produits de l'invention s'utilisent aussi à la coloration des liants aériens, c'est à dire des liants durcissant à l'air libre par l'action du CO_2 , du type oxyde ou hydroxyde de calcium ou de magnésium.

35 Les produits de l'invention s'utilisent enfin à la coloration du plâtre et des liants du type sulfate de calcium anhydre ou partiellement hydraté (CaSO_4 et $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).

Enfin, l'invention concerne des compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres,

produits cosmétiques, teintures, cuirs, revêtements stratifiés ou du type à base ou obtenu à partir d'au moins un liant minéral, qui comprennent comme pigment colorant, une composition selon l'invention ou obtenue par un procédé du type décrit ci-dessus.

Des exemples vont maintenant être donnés.

5 On donne ci-dessous le test utilisé pour la mesure de l'émission d' H_2S .

Le test mesure la quantité de H_2S dégagée après extrusion du pigment avec du polyamide 6,6 commercialisé par Nyltech sous la référence A216. La température de l'extrudeuse bi-vis co-rotative est fixée à 270°C. L'extrusion est réalisée à partir d'un mélange homogénéisé contenant : 1484g de polymère, 15g de pigment (préalablement 10 séché 4h à 130°C) et 1g d'agent collant comme le stéarate de butyle. La vitesse de rotation des vis est portée et conservée égale à 120 tours/min lors de l'extrusion. L'extrudat est ensuite granulé et 400 g sont placés dans un flacon de polyéthylène d'un litre. Après 30min de repos à température ambiante des mesures de concentrations en H_2S sont effectuées à l'aide de tubes "Dräger" ou "Gastec" équipés d'une pompe 15 doseuse. L'incertitude relative sur les mesures est de 10%.

EXEMPLE 1 COMPARATIF

Réactifs

20

La nature et les proportions des réactifs sont données ci-dessous. Le sulfure de cérium utilisé est un sulfure de structure γ cubique, comprenant du sodium inclus dans le réseau cristallin (rapport atomique Na/Ce = 0,2).

Sulfure de cérium	100 g
Éthanol 95%	335 g
Ammoniaque 32%	52 g
Fluorure d'ammonium	5 g
Oxyde de zinc	10 g
Silicate d'éthyle	16 g
Polyvinylpyrrolidone K10 Mw=10000 (PVP)	2,5 g

25

Mode opératoire

Le sulfure de cérium est mis en suspension dans l'éthanol.

On ajoute ensuite la solution de fluorure d'ammonium et on maintient sous 30 agitation à température ambiante pendant deux heures. On a effectué ainsi un traitement de fluoruration du sulfure.

La PVP, préalablement dissoute dans l'éthanol, est alors ajoutée à la suspension.

La solution d'ammoniaque est ajoutée, puis le zinc sous forme ZnO dispersé dans de l'éthanol. Le silicate d'éthyle est ensuite introduit de façon continue pendant deux heures.

5 Après la fin d'introduction du silicate d'éthyle, la suspension est maintenue 2 heures sous agitation. Les particules ainsi obtenues sont lavées à l'éthanol, puis séchées 4h à 130°C.

EXEMPLE 2

10

Cet exemple est un exemple selon l'invention dans lequel le support est traité avec l'acide sulfurique.

Réactifs

15

Le sulfure de cérium utilisé est le même sulfure que celui utilisé dans l'exemple 1.

Sulfure de cérium	100 g
Éthanol 95%	265 g
Ammoniaque 32%	52 g
H ₂ SO ₄ 2N dilué dans l'eau	70 ml
Oxyde de zinc	10 g
Silicate d'éthyle	16 g
Polyvinylpyrrolidone K10 Mw=10000	2,5 g

Mode opératoire

20

Le sulfure de cérium est mis en suspension dans l'éthanol.

On ajoute ensuite en 1 heure la solution d'acide sulfurique et on maintient sous agitation à température ambiante pendant 1 heure.

La PVP, préalablement dissoute dans l'éthanol, est alors ajoutée à la suspension.

25

La solution d'ammoniaque est ajoutée, puis le zinc sous forme ZnO dispersé dans de l'éthanol. Le silicate d'éthyle est ensuite introduit de façon continue pendant deux heures.

Après la fin d'introduction du silicate d'éthyle, la suspension est maintenue 2 heures sous agitation.

Les particules ainsi obtenues sont lavées à l'éthanol, puis séchées 4h à 130°C.

EXEMPLE 3

Réactifs

5

Le sulfure de cérium utilisé est le même sulfure que celui utilisé dans l'exemple 1.

On effectue dans cet exemple une neutralisation en utilisant l'ammoniaque.

Sulfure de cérium	100 g
Éthanol 95%	251 g
Eau	400 g
Ammoniaque 32%	52 g
H_2SO_4 N dilué dans l'eau	42 ml
Ammoniaque N	42 ml
Oxyde de zinc	10 g
Silicate d'éthyle	16 g
Polyvinylpyrrolidone K10 Mw=10000	2,5 g

10 Mode opératoire

Le sulfure de cérium est mis en suspension dans l'eau.

On ajoute ensuite en 1,5 heure la solution d'acide sulfurique et de base (ammoniaque N) et on maintient sous agitation à température ambiante pendant 0,5 heure.

La suspension est filtrée pour éliminer le maximum d'eau puis remise en suspension dans l'éthanol.

La PVP, préalablement dissoute dans l'éthanol, est alors ajoutée à la suspension.

La solution d'ammoniaque (solution à 32%) est ajoutée, puis le zinc sous forme 20 ZnO dispersé dans de l'éthanol. Le silicate d'éthyle est ensuite introduit de façon continue pendant deux heures.

Après la fin d'introduction du silicate d'éthyle, la suspension est maintenue 2 heures sous agitation.

Les particules ainsi obtenues sont lavées à l'éthanol, puis séchées 4h à 130°C.

EXEMPLE 4

Réactifs

5

Le sulfure de cérium utilisé est le même sulfure que celui utilisé dans l'exemple 1. L'acide utilisé ici est l'acide phosphorique.

Sulfure de cérium	100 g
Éthanol 95%	293 g
Ammoniaque 32%	52 g
H_3PO_4 N dilué dans l'eau	42 ml
Oxyde de zinc	10 g
Silicate d'éthyle	16 g
Polyvinylpyrrolidone K10 Mw=10000	2,5 g

10 Mode opératoire

Le sulfure de cérium est mis en suspension dans l'éthanol.

On ajoute ensuite en 1,5 heure la solution d'acide phosphorique et on maintient sous agitation à température ambiante pendant 0,5 heure.

15 La PVP, préalablement dissoute dans l'éthanol, est alors ajoutée à la suspension.

La solution d'ammoniaque est ajoutée, puis le zinc sous forme ZnO dispersé dans de l'éthanol. Le silicate d'éthyle est ensuite introduit de façon continue pendant deux heures.

Après la fin d'introduction du silicate d'éthyle, la suspension est maintenue 20 heures sous agitation.

Les particules ainsi obtenues sont lavées à l'éthanol, puis séchées 4h à 130°C.

EXEMPLE 5

25 Réactifs

Le sulfure de cérium utilisé est le même sulfure que celui utilisé dans l'exemple 1. L'acide utilisé est l'acide nitrique et on effectue une neutralisation avec de l'ammoniaque.

Sulfure de cérium	100 g
Éthanol 95%	293 g
Ammoniaque 32%	52 g
HNO ₃ N dilué dans l'eau	21 ml
Ammoniaque N	21 ml
Oxyde de zinc	10 g
Silicate d'éthyle	18 g
Polyvinylpyrrolidone K10 Mw=10000	2,5 g

Mode opératoire

5 Le sulfure de cérium est mis en suspension dans l'éthanol.
On ajoute ensuite en 1,5 heure la solution d'acide nitrique et de base (ammoniaque N) et on maintient sous agitation à température ambiante pendant 0,5 heure.
La PVP, préalablement dissoute dans l'éthanol, est alors ajoutée à la suspension.

10 La solution d'ammoniaque (solution à 32%) est ajoutée, puis le zinc sous forme ZnO dispersé dans de l'éthanol. Le silicate d'éthyle est ensuite introduit de façon continue pendant deux heures.
Après la fin d'introduction du silicate d'éthyle, la suspension est maintenue 2 heures sous agitation.

15 Les particules ainsi obtenues sont lavées à l'éthanol, puis séchées 4h à 130°C.

EXAMPLE 6

Réactifs

20 Le sulfure de cérium utilisé est le même sulfure que celui utilisé dans l'exemple 1. L'acide utilisé est l'acide nitrique et on effectue une neutralisation avec de l'ammoniaque mais en présence d'eau oxygénée.

Sulfure de cérium	100 g
Éthanol 95%	293 g
Ammoniaque 32%	52 g
HNO ₃ N dilué dans l'eau	21 ml
Ammoniaque N	21 ml
H ₂ O ₂ 30%	3 ml

Oxyde de zinc	10 g
Silicate d'éthyle	16 g
Polyvinylpyrrolidone K10 Mw=10000	2,5 g

Mode opératoire

Le sulfure de cérium est mis en suspension dans l'éthanol.

5 On ajoute simultanément en 1,5 heure la solution d'acide nitrique et l'ammoniaque (ammoniaque N) mélangée à l'eau oxygénée. On maintient sous agitation à température ambiante pendant 0,5 heure.

La PVP, préalablement dissoute dans l'éthanol, est alors ajoutée à la suspension.

La solution d'ammoniaque (solution à 32%) est ajoutée, puis le zinc sous forme

10 ZnO dispersé dans de l'éthanol. Le silicate d'éthyle est ensuite introduit de façon continue pendant deux heures.

Après la fin d'introduction du silicate d'éthyle, la suspension est maintenue 2 heures sous agitation.

Les particules ainsi obtenues sont lavées à l'éthanol, puis séchées 4h à 130°C.

15

On donne dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus dans le test d'émission d'H₂S.

Exemples	Emissions d'H ₂ S (ppm)
1	300
2	50
3	80
4	90
5	200
6	70

REVENDICATIONS

5 1- Composition caractérisée en ce qu'elle contient :

- un support à base d'un sulfure de terre rare;
- une couche à base d'au moins un sel de la terre rare du sulfure précité, d'un hydroxyde, d'un oxyde de cette terre rare ou d'un dérivé oxy et/ou hydroxy de ceux-ci, le sel, l'hydroxyde, l'oxyde et le dérivé étant insolubles dans l'eau et/ou dans les alcools.

10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche à base d'au moins un sel, d'un hydroxyde, d'un oxyde ou du dérivé précité a été obtenue par attaque acide du sulfure de terre rare.

15 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le sel précité est un sulfate ou un phosphate.

4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le sulfure est un sulfure de terre rare et d'alcalin.

20 5- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le sulfure contient au moins un élément alcalin et/ou alcalino-terreux dont une partie au moins est incluse dans le réseau cristallin dudit sulfure.

25 6- Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le sulfure est un sesquisulfure de terre rare.

7- Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le sesquisulfure de terre rare est un sesquisulfure Ce_2S_3 γ cubique.

30 8- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une couche à base d'au moins un oxyde transparent déposée sur le support.

35 9- Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'oxyde transparent est la silice ou un mélange silice-alumine.

10- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une couche à base d'au moins un composé du zinc, notamment de l'oxyde de zinc, déposée sur le support.

5 11- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre du fluor.

12- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue une attaque avec un acide de la surface 10 du support précité et en ce qu'on fait éventuellement suivre cette attaque d'une neutralisation.

13- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on effectue l'attaque avec l'acide et, éventuellement, la neutralisation dans un milieu alcoolique.

15 14- Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13 pour la préparation d'une composition qui comprend en outre une couche à base d'au moins un oxyde transparent, caractérisé en ce que, postérieurement à l'attaque acide du support et à l'éventuelle neutralisation, on met en contact le support et un précurseur de l'oxyde transparent et on précipite l'oxyde transparent sur ledit support.

15 15- Procédé selon l'une des revendications 12 à 13 pour la préparation d'une composition qui comprend une couche à base d'au moins un composé du zinc, caractérisé en ce que, postérieurement à l'attaque acide du support et à l'éventuelle 25 neutralisation, on met en contact ledit support, un précurseur du zinc, de l'ammoniaque et/ou un sel d'ammonium et on dépose le composé de zinc sur le support.

16- Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce qu'on soumet le support ou la composition à un traitement de fluoruration.

30 17- Procédé selon l'une des revendications 12 à 16, caractérisé en ce qu'on effectue l'attaque acide en présence d'un oxydant

18- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 10 ou obtenue par 35 un procédé selon l'une des revendications 12 à 17, comme pigment colorant.

19- Utilisation selon la revendication 18, caractérisée en ce que la composition est employée comme pigment dans des matières plastiques, des peintures, des lasures,

des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, des cuirs, des revêtements stratifiés et des matériaux à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral.

- 5 20- Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures, cuirs, revêtements stratifiés ou du type à base ou obtenus à partir d'au moins un liant minéral, caractérisées en ce qu'elles comprennent, comme pigment colorant, une composition selon l'une des revendications 1 à 10 ou obtenue par un procédé selon
10 l'une des revendications 12 à 17.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/00951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01F17/00 C09C1/00 C08K3/30 C09D7/12																						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																						
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01F C09C C08K C09D																						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ																						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category *</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">FR 2 758 545 A (RHONE POULENC CHIMIE) 24 July 1998 (1998-07-24) claim 7</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,4-11, 18-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">EP 0 628 608 A (RHONE POULENC CHIMIE) 14 December 1994 (1994-12-14) page -; claim 36</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,4-11, 18-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">FR 2 755 971 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 May 1998 (1998-05-22) page 3, line 21 - line 23; claims</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,4-11, 18-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">FR 2 767 129 A (RHONE POULENC CHIMIE) 12 February 1999 (1999-02-12) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,4-11, 18-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> </tr> </tbody> </table>					Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	FR 2 758 545 A (RHONE POULENC CHIMIE) 24 July 1998 (1998-07-24) claim 7	1,4-11, 18-20	X	EP 0 628 608 A (RHONE POULENC CHIMIE) 14 December 1994 (1994-12-14) page -; claim 36	1,4-11, 18-20	X	FR 2 755 971 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 May 1998 (1998-05-22) page 3, line 21 - line 23; claims	1,4-11, 18-20	X	FR 2 767 129 A (RHONE POULENC CHIMIE) 12 February 1999 (1999-02-12) the whole document	1,4-11, 18-20		-/-	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																				
X	FR 2 758 545 A (RHONE POULENC CHIMIE) 24 July 1998 (1998-07-24) claim 7	1,4-11, 18-20																				
X	EP 0 628 608 A (RHONE POULENC CHIMIE) 14 December 1994 (1994-12-14) page -; claim 36	1,4-11, 18-20																				
X	FR 2 755 971 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 May 1998 (1998-05-22) page 3, line 21 - line 23; claims	1,4-11, 18-20																				
X	FR 2 767 129 A (RHONE POULENC CHIMIE) 12 February 1999 (1999-02-12) the whole document	1,4-11, 18-20																				
	-/-																					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																				
* Special categories of cited documents : <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 																						
Date of the actual completion of the international search 10 July 2001		Date of mailing of the international search report 19/07/2001																				
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Zalm, W																				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/00951

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 October 1994 (1994-10-19) the whole document _____	2,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No.

PCT/FR 01/00951

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2758545	A	24-07-1998	RU	2108355 C	10-04-1998
EP 0628608	A	14-12-1994	FR	2706476 A	23-12-1994
			AT	138407 T	15-06-1996
			AU	672688 B	10-10-1996
			AU	6336794 A	15-12-1994
			CA	2125447 A	10-12-1994
			DE	69400196 D	27-06-1996
			DE	69400196 T	05-12-1996
			DK	628608 T	29-07-1996
			ES	2087799 T	16-07-1996
			GR	3020331 T	30-09-1996
			JP	2754164 B	20-05-1998
			JP	7011162 A	13-01-1995
			KR	163218 B	15-12-1998
			US	5501733 A	26-03-1996
			ZA	9403293 A	12-01-1995
FR 2755971	A	22-05-1998	AU	729959 B	15-02-2001
			AU	5123698 A	10-06-1998
			EP	0948459 A	13-10-1999
			WO	9822391 A	28-05-1998
			JP	2000505039 T	25-04-2000
FR 2767129	A	12-02-1999	AU	8989898 A	01-03-1999
			CN	1271332 T	25-10-2000
			EP	1019323 A	19-07-2000
			WO	9907639 A	18-02-1999
EP 0620254	A	19-10-1994	FR	2703999 A	21-10-1994
			AT	142241 T	15-09-1996
			AU	664945 B	07-12-1995
			AU	5937094 A	20-10-1994
			BR	9401500 A	07-03-1995
			CA	2121428 A	17-10-1994
			DE	69400456 D	10-10-1996
			DE	69400456 T	06-03-1997
			DK	620254 T	23-09-1996
			ES	2094628 T	16-01-1997
			GR	3021771 T	28-02-1997
			JP	2579282 B	05-02-1997
			JP	7011050 A	13-01-1995
			KR	188370 B	01-06-1999
			US	5401309 A	28-03-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Office International No
PCT/FR 01/00951

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C01F17/00 C09C1/00 C08K3/30 C09D7/12				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C01F C09C C08K C09D				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS				
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	FR 2 758 545 A (RHONE POULENC CHIMIE) 24 juillet 1998 (1998-07-24) revendication 7 --- EP 0 628 608 A (RHONE POULENC CHIMIE) 14 décembre 1994 (1994-12-14) page -; revendication 36 --- FR 2 755 971 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 mai 1998 (1998-05-22) page 3, ligne 21 - ligne 23; revendications --- FR 2 767 129 A (RHONE POULENC CHIMIE) 12 février 1999 (1999-02-12) le document en entier --- -/-	1, 4-11, 18-20 1, 4-11, 18-20 1, 4-11, 18-20 1, 4-11, 18-20		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant éter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
10 juillet 2001		19/07/2001		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Zalm, W		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dossier de Recherche Internationale No
PCT/FR 01/00951

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 620 254 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 octobre 1994 (1994-10-19) le document en entier	2,12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dép. de l'Industrie Internationale No.

PLT/FR 01/00951

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2758545	A	24-07-1998	RU	2108355 C	10-04-1998
EP 0628608	A	14-12-1994	FR	2706476 A	23-12-1994
			AT	138407 T	15-06-1996
			AU	672688 B	10-10-1996
			AU	6336794 A	15-12-1994
			CA	2125447 A	10-12-1994
			DE	69400196 D	27-06-1996
			DE	69400196 T	05-12-1996
			DK	628608 T	29-07-1996
			ES	2087799 T	16-07-1996
			GR	3020331 T	30-09-1996
			JP	2754164 B	20-05-1998
			JP	7011162 A	13-01-1995
			KR	163218 B	15-12-1998
			US	5501733 A	26-03-1996
			ZA	9403293 A	12-01-1995
FR 2755971	A	22-05-1998	AU	729959 B	15-02-2001
			AU	5123698 A	10-06-1998
			EP	0948459 A	13-10-1999
			WO	9822391 A	28-05-1998
			JP	2000505039 T	25-04-2000
FR 2767129	A	12-02-1999	AU	8989898 A	01-03-1999
			CN	1271332 T	25-10-2000
			EP	1019323 A	19-07-2000
			WO	9907639 A	18-02-1999
EP 0620254	A	19-10-1994	FR	2703999 A	21-10-1994
			AT	142241 T	15-09-1996
			AU	664945 B	07-12-1995
			AU	5937094 A	20-10-1994
			BR	9401500 A	07-03-1995
			CA	2121428 A	17-10-1994
			DE	69400456 D	10-10-1996
			DE	69400456 T	06-03-1997
			DK	620254 T	23-09-1996
			ES	2094628 T	16-01-1997
			GR	3021771 T	28-02-1997
			JP	2579282 B	05-02-1997
			JP	7011050 A	13-01-1995
			KR	188370 B	01-06-1999
			US	5401309 A	28-03-1995